

L17 ANSWER 11 OF 11 CAPLUS COPYRIGHT 1999 ACS
 ACCESSION NUMBER: 1989:520605 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 111:120605
 TITLE: Aerosols containing **hair dyes** and
 polymers as carriers
 INVENTOR(S): Kubota, Ikuro; Narasaki, Kanji
 PATENT ASSIGNEE(S): Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Japan; Diachemco
 K. K.
 SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 7 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: Japanese
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 63218614	A2	19880912	JP 87-51735	19870306
JP 2519235	B2	19960731		

AB A temporary **hair dye** aerosol comprises a polymer (no. av. mol. wt. 5000-300,000, acidic monomer .gtoreq.5%) 0.5-15.0, NH3 or volatile amine with an amt. sufficient to neutralize the polymer, a **dye** 0.1-5.0, H2O or hydrophilic solvent 55-94.4, and a propellant 5-25% by wt. The **hairs dyed** with this compn. are water-resistant, yet the **dye** is readily washed off with a shampoo. Thus, Me **methacrylate** 10, iso-Bu **methacrylate** 20, **lauryl methacrylate** 20, Bu **acrylate** 20, diacetone acrylamide 5, **methacrylic acid** 20, **acrylic acid** 5, EtOH 80, and Bz2O2 1 part by wt. were mixed, heated to 80.degree. and copolymd. for 6 h. The product was treated with EtOH to give a 30% soln. This soln. 40, carbon black 10, and EtOH 50 parts were mixed, neutralized by amines, and packed in an aerosol container with 12 parts Freon gas (Freon 11/Freon 114 = 50/50).

TI Aerosols containing **hair dyes** and polymers as carriers

AB A temporary **hair dye** aerosol comprises a polymer (no. av. mol. wt. 5000-300,000, acidic monomer .gtoreq.5%) 0.5-15.0, NH3 or volatile amine with an amt. sufficient to neutralize the polymer, a **dye** 0.1-5.0, H2O or hydrophilic solvent 55-94.4, and a propellant 5-25% by wt. The **hairs dyed** with this compn. are water-resistant, yet the **dye** is readily washed off with a shampoo. Thus, Me **methacrylate** 10, iso-Bu **methacrylate** 20, **lauryl methacrylate** 20, Bu **acrylate** 20, diacetone acrylamide 5, **methacrylic acid** 20, **acrylic acid** 5, EtOH 80, and Bz2O2 1 part by wt. were mixed, heated to 80.degree. and copolymd. for 6 h. The product was treated with EtOH to give a 30% soln. This soln. 40, carbon black 10, and EtOH 50 parts were mixed, neutralized by amines, and packed in an aerosol container with 12 parts Freon gas (Freon 11/Freon 114 = 50/50).

ST **hair dye** polymer aerosol

IT **Hair** preparations
 (dyes, aerosols, polymers in)

IT 122563-91-1 122563-92-2 122563-93-3 122582-71-2

RL: BIOL (Biological study)
 (hair **dye** aerosol contg.)

09/068,964

公開特許公報 (A) 昭63-218614

Int. Cl.

A 61 K 7/13

識別記号

庁内整理番号

7430-4C

公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

発明の名称 泡状一時染毛剤組成物

特 願 昭62-51735

出 願 昭62(1987)3月6日

発 明 者 久 保 田 育 郎 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 株式会社グイヤケムコ内

発 明 者 奈 良 崎 幹 二 三重県四日市市東邦町1番地 三菱油化株式会社フライン開発部内

出 願 人 三菱油化株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

出 願 人 株式会社 グイヤケム 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

代 理 人 弁理士 長谷 正久 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

泡状一時染毛剤組成物

2. 特許請求の範囲

1) (A) ポリマー溶液成分として酸基を有する酸性単
体体を少なくとも5重量%含有する数平均分子
量が500.00~3000.00のポリマー

0.5~15重量%

(B) アンモニウムまたは陽性アミン

(A) を構成する酸性単体体の
酸基を中和するために必要なモ
ル量の、10~200モル
%

(C) 顔料

0.1~5重量%

(D) 水および親水性溶媒(ただし、水/親水性溶
媒の重量比率=100/0~30/70)

65~94.4重量%

(E) 増粘剤

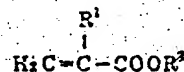
5~25重量%

よりなる泡状物として噴出可能な一時染毛剤組
成物。

2) (A) 成分のポリマーが、次の(a)~(c)のビニル単
体体を共重合させて得られるものであることを特
許とする特許請求の範囲第1項記載の組成物。

(a) 不飽和カルボン酸 5~60重量%

(b) 次式で示されるアクリレート 40~95重量%



(c) 上記(a)、(b)以外の重合性単体 0~30重量%

(式中、 R^1 はHまたは CH_3 であり; R^2 は炭素
数1~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素
基を示す。)

3. 発明の詳細な説明

組成上の利用分野

本発明は、染料を着色料として、樹脂を固着剤
として使用する、毛髪用一時染毛剤組成物に関す
るものである。

本発明の組成物は、毛髪に塗布する時点に於ては、含水系の親水性懸液系とすることが可能で、これにより泡状物（ムース）として噴出させることができ、塗布乾燥後は、この樹脂は、耐水性を有し、水（例えば、汗や雨など）で洗い落とされることがなく、洗い落したい時には通常の界面活性剤を含有する洗剤（シャンプー）で、洗髪することにより容易に洗い落とすことができる。

従来技術

従来、顔料を着色料として使用し、毛髪を一時染毛する場合、顔料を樹脂の溶液に分散させたものを毛髪に塗布し、乾燥させることにより、顔料を毛髪に樹脂で固着させ一時染毛する手法がとられている。

この場合、使用される樹脂としては、アニオン系のアクリル樹脂のアルカノールアミン中和物、および両性イオン系樹脂等が一般的である。

これらの樹脂は毛髪に塗布する時点（処方時点）と、毛髪上で乾燥した時点との間に、親水性／親水性の変化が殆んどない。

上で乾燥後は良好な耐水性を示し、単純に對しても色落ちが極めて少なくさらに洗い落したい時には界面活性剤を含む洗剤を用いれば洗い落とすことができる一時染毛剤組成物を提供できることを見出した。

発明の概要

本発明は、

(A)ポリマー組成成分として酸基を有する酸性単量体を少なくとも5重量%含有する数平均分子重5,000～30,000のポリマー

0.5～15重量%

(B)アンモニアまたは弱酸性アミン

(A)を溶成する酸性単量体の環素を中和するに必要なモル量の、1.0～2.0モル%

(C)顔料 0.1～5重量%

水および／または親水性溶媒

(ただし、水／親水性溶媒の重量比率＝100／0～30／70)

55～84.4重量%

この為、毛髪上で一時染毛剤を乾燥した時点での耐水性を考慮した場合、処方時点でも樹脂を耐水性としておく必要があり、含水懸液系では樹脂が不溶であるとの問題があつた。また逆に、処方時点で、含水懸液系に樹脂を可溶となるようにした場合、毛髪上で乾燥した時点に於て、耐水性が不十分で、雨や汗により着色物が毛髪より流れ落ちたり、湿や布などに付着し、汚染する問題があつた。

一時染毛剤組成物を泡状物として噴出させる為には、表面張力を上げ破泡を防ぐ必要があり、その為には処方時点に含水懸液系としなければならないが、従来技術では、上に述べた様に含水懸液系で泡状物として噴出させ、毛髪上で乾燥後、耐水性をもたせることは不可能であつた。

〔問題点を解決するための具体的手段〕

本発明者らは、上記問題を解決する為鋭意研究を重ねた結果、酸基を有する樹脂をアンモニアまたは弱酸性アミンで中和することにより、処方時点では含水懸液で泡状物として噴出可能で、毛髪

(D)噴射剤 5～25重量%

よりなる泡状物として噴出可能な泡状一時染毛剤組成物を提供するものである。

発明の具体的な説明

本発明に用いる(A)成分の酸基（-COOH、リン酸基等）を有するポリマーは、ポリマーの一種成分として、酸基を有する酸性単量体を少なくとも5wt%用い、これと他の単量体とを共重合して得られる数平均分子重5,000～30,000のポリマーである。

酸性単量体としては、酸性基を有するエチレン性不飽和単量体で、具体例を挙げれば、たとえばメタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、ビニル酢酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸および、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシアクリレート、アシッドホスホオキシメタクリレート等があり、それぞれ一値または二値以上を選択して用いることができる。

この酸性単量体と共重合させる他の単量体とし

ては、共重合可能なエチレン性不飽和単量体であれば任意に選択でき、具体例を挙げれば、たとえばメチルメタクリレート、メチルアクリレート（以下メチル（メタ）アクリレートと略す。）、エチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、オレイル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリレート類および、マレレン、ビニルトルエン、アタリロニトリル、（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ダイアセトン（メタ）アクリルアミド等があり、さらに必要に応じてN-（メタ）アクリロイル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロライド、N-（メタ）アクリロイルプロピル-N,N-ジメチルN-ベンジルアンモニウムクロライド、N-ビニルベンジル

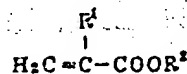
とができるが、95%以上では、処方時点で含水層液系とすることが出来ず泡状物として噴出させることが出来ない。

上記単量体は、公知の逐次重合、塊状重合、または懸濁重合等により重合させてポリマーを得ることが出来る。

好ましい(A)成分の炭素を有するポリマーは、次の(a)~(c)のビニル単量体を共重合させて得られるものである。

(a)不飽和カルボン酸 5~60重量%

(b)次式で示されるアクリレート 40~95重量%



(c)上記(a)、(b)以外の重合性単量体

0~30重量%

〔式中、 R^1 はHまたは CH_3 であり； R^2 は炭素数1~22の飽和もしくは不飽和の炭化水素基を示す。〕

この(A)成分のポリマーの炭素を中和するのに用

-N,N-ジメチル-N-ラウリルアンモニウムクロライド、N-（メタ）アクリロイルエチル-N,N-ジメチルアンモニウム-N-メチルカルバキシベタイン、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、N-ビニルピロリドン等の親水性単量体（親水性単量体とは、単量体単独重合体10gを90.0gの水に溶かした時に、完全に溶解するものをいう。）を塗布乾燥後の耐水性を低下させない範囲で使用することができる。

酸性単量体の使用量は、全単量体に対して少なくとも5重量%以上、好ましくは10~60重量%でありそれぞれ一種又は二種以上を選択して用いることができるが、5重量%未満では、処方時点で含水層液系とすることができず泡状物として噴出させることが出来ない。また乾燥時の除去が不可能となつてしまう。60重量%を超えると、塗布乾燥後の耐水性が不十分である。

その他の共重合可能なエチレン性不飽和単量体の使用量は、全単量体に対して95%未満であり、それぞれ一種または二種以上を選択して用いるこ

えられる(B)成分の中和剤は、アンモニアまたは揮発性アミンである。

揮発性アミンとは常温に於ける沸点が130℃以下のものをいい、具体例を挙げれば、例えば、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-プロピルアミン、n-ブチルアミン、アリルアミン、エチレンジアミン、モルホリン、ピリジン等があり、それぞれ一種または二種以上を選択して用いることができる。またこれらは水溶液の形で使用してもよい。

この揮発性アミンの使用量は、(A)成分のポリマーの炭素を中和するのに必要なモル量の、10~200モル%で、10モル%未満では処方時点と乾燥後時点に於てフィルムの親水性に変化が少なく、200モル%を超えると乾燥後時点に於てフィルムの耐水性が十分発揮されない。

アンモニアまたは揮発性アミンによる中和は、酸性単量体を予め中和した後重合を行なつても良いし、酸性単量体を含む共重合がポリマーを中和し

ても良いし、酸性単量体を含む共重合ポリマー、原料、水および／または親水性溶媒を混合後中和を行なつても良い。

非陽離性アミン、たとえばニタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-エチル-1,3-プロパンジオール等でポリマーの酸基を部分中和することは可能であるが、共重合可能な親水性単量体と同様、塗布乾燥後の耐水性を低下させない範囲で使用することができる。

本発明に用いる顔料成分の原料は具体例をあげれば、カーボンブラック、タルク、カオリン、マイカ、酸化チタン、等の無機顔料、赤色202号、赤色204号、赤色205号、赤色206号、赤色219号、赤色228号、黄色205号、赤色404号、だいだい401号、灰色401号、青色404号等の有機顔料等があり、一種または二種以上を混合して用いることが出来る。

この顔料成分の原料の使用量は、組成物中、0.1

ス、炭酸ガス等がある。

本発明の組成物には、必要に応じて赤色3号、赤色104号、赤色105号、灰色4号、灰色5号、緑色3号、青色1号、青色2号、赤色201号、赤色225号、だいだい207号、灰色202号、緑色205号、青色203号、赤色502号、だいだい402号、黒色401号等の酸性染料、カロチノイド系色素、フラビン系色素、キノン系色素等の天然系色素、ラノリン、ラノリン誘導体、グリセリン、グリセリン誘導体、イソプロピルメリスチート、オレイスアルコール、ジブチルフタレート、ジメチルポリシロキサン、シリコーン類およびパントテンアルコール等の軟化剤、潤滑剤及び、香料その他の添加剤を添加することができる。

さらに、必要に応じて、アルミ箔又はこれを着色及び／又はエポキシ樹脂、アクリル樹脂等で被覆したもの、あるいはエポキシ樹脂、アクリル樹脂等の樹脂フィルム、ポリプロピレンフィルム等の樹脂フィルムにアルミ箔を貼付したもの又はこれらを着色及び

〜5重量%、好ましくは0.5〜3重量%で、0.1重量%未満では、毛髪を一時染毛することができなくなり、5重量%を超えると毛髪上での充満がなくなり、手で触れた時の異和感が大で、原料が毛髪より脱離しやすくなる。

本発明で使用する顔料成分の親水性溶媒は、水に対する溶解度が(10g/100g水/25℃)以上である有機溶媒を意味し、具体例をあげれば例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、エチルセロソルフ、ジオキサン、酢酸メチル等がある。通常は水と混合して使用するが、水のみを溶媒とすることも可能である。ただし水／親水性溶媒の重量比に於て、30/70の比率より水の割合が減少する場合、産物として噴出させることが不可能となる。

本発明で用いる噴射剤は、一般に公知の噴射剤たとえば、フルオロまたはフルオロクロロアルカン類(「フレオン」として知られている。)、その他ハロゲン化炭化水素、炭化水素たとえば、ブタンガス、プロパンガス、その他の石油系炭化ガ

／又はエポキシ樹脂、アクリル樹脂等で被覆被覆したもの、あるいはエポキシ樹脂、アクリル樹脂等の樹脂フィルムにアルミ、酸化チタン、酸化鉄等の金属類を蒸着したもの等の充満性を有する物質を添加することができる。

また、一般的には産物として噴出させるためには界面活性剤の添加が不可欠であるが、本発明の組成物は界面活性剤の添加なしに産物として噴出させることが可能であり、界面活性剤を添加することにより塗布乾燥後の耐水性が阻害されることを防ぐことができる。ただし本発明の組成物に、高級アルコールエトキシレート、アルキルフェニールエトキシレート、高級脂肪酸アルカリ金属塩等の界面活性剤等を添加することは望みつかない。

本発明の一時染毛剤組成物を使用する場合、ポリマー、原料、水および／または親水性溶媒を予めマスターバッチとして高濃度で準備し、使用形態で、アンモニアまたは陽離性アミンを添加後、水および／または親水性溶媒、および噴射剤で希

製するか、使用形態の配合比に配合し、使用形態に供してもよい。いずれの場合も、これらの混合は通常の攪拌によるか、必要に応じて、ホモジナイザー、ボールミル、サンドミル、ローミル、ダイスパーミル等で粉砕混合してもよい。

本発明の一時染毛剤組成物は、毛髪の一時的染毛のために用いるが、その他に窓ガラス、衣類、家具等の装飾用などに用いることができる。

実験例

以下の例中に用いる部および%はそれぞれ重量基準である。

ポリマーAの製造例

メチルメタクリレート	10部
イソブチルメタクリレート	20部
ラウリルメタクリレート	20部
ブチルアクリレート	20部
ダイアセトンアクリルアミド	5部
メタクリル酸	20部
ブチル酸	5部
エタノール	80部

た。

このポリマーの数平均分子量は、28,000であつた。

ポリマーCの製造例

イソブチルメタクリレート	20部
ラウリルメタクリレート	30部
エトキシエチルメタクリレート	20部
ラウリルアクリレート	15部
N-ビニルピロリドン	5部
メタクリル酸	10部
エタノール	70部
過酸化ベンゾイル	0.2部

上記の試料を攪拌器、還流冷却器、温度計、真空導入管および滴下ロートを付設した四つ口フラスコに入れ、真空気流下80℃で1時間加熱し、引きつづき過酸化ラウロイル：0.4部をエタノール：30部に溶かした溶液を3時間かけて、80℃に保つたフラスコに滴下し、さらに30℃で3時間保つて共重合を行なわせた。次いで、冷却後エタノールを加え、共重合ポリマー含量30重量

過酸化ベンゾイル：

1部

上記の試料を攪拌器、還流冷却器、温度計および真空導入管を付設した四つ口フラスコ内に入れ、真空気流下80℃で6時間共重合を行なわせた。

次いで、冷却後エタノールを加え共重合ポリマー含量30重量%の「ポリマーA溶液」を得た。

このポリマーの数平均分子量は、GPCで測定したところ95,000であつた。

ポリマーBの製造例

エチルメタクリレート	10部
ブチルメタクリレート	35部
トリデシルメタクリレート	20部
2-エチルヘキシルアクリレート	15部
メタクリル酸	10部
イタコン酸	10部
イソプロパノール	150部
アゾビスイソブチロニトリル	1部

上記の試料を「ポリマーAの製造例」と同様に共重合し、冷却後イソプロパノールを加え、共重合ポリマー含量30%の「ポリマーB溶液」を得

た。このポリマーの数平均分子量は、28,000であつた。

ポリマーDの製造例

エチルメタクリレート	20部
ブチルメタクリレート	32部
トリデシルメタクリレート	20部
2-エチルヘキシルアクリレート	15部
メタクリル酸	3部
エタノール	80部
アゾビスイソブチロニトリル	1部

上記試料を「ポリマーAの製造例」と同様に共重合し、冷却後エタノールを加え、共重合ポリマー含量30%の「ポリマーD溶液」を得た。このポリマーの数平均分子量は、90,000であつた。

実施例1、比較例1

ポリマー溶液A 40部、カーボンブラック 10部、エタノール 50部を常法に従つて30分間撹拌処理混合し、マスターバッチを得た。

このマスターバッチを使用し、アミンでの中和を種々変更することを主体とし、表1に記載した

配合割合で、エアゾールを作成した。評価方法は次のとおりであり、各配合例での評価結果を表1に示した。

<評価方法>

1) 泡性状

ガラス板上にエアゾール内液を噴出させ、形成される泡の性状(きめ細さ、粘着性、持続力)を総合判定した。

○: 泡性状良好。

△: 泡性状に問題あり。

×: 泡形成せず。

2) 耐水性

ガラス板上にエアゾール内液を、約1.5g噴出させ、そのまゝ約30分間放置し形成した泡を破壊させた。

その後、ヘヤードライヤーを使用し約1分間乾燥させた後、23℃、60%RHの恒温恒湿室に一昼夜放置した。

次に、同じ恒温恒湿室内でガラス板上に23℃の純水を滴し、5分後に指で軽くこすり、フィル

ムを軽くこすりフィルムの溶解有無を確認した。

○: フィルムは完全に溶解した。または、溶解を開始した。

×: フィルム溶解せず。

(以下空白)

ムの溶解有無を確認した。

○: フィルムは溶解せず

×: フィルムは溶解を開始した。または完全に溶解した。

3) 耐摩耗性

直径1mm、長さ20mmの毛束に、エアゾール内液を約1g噴出させ、泡を毛束全体に指でなす。その後ヘヤードライヤーを使用し約1分間乾燥させた後、23℃、60%RHの恒温恒湿室に一昼夜放置した。

次に、この毛束に木綿の布をこすりつけ、布に付着した原料の量を目視により判断した。

○: 付着なし、またはほとんどなし。

×: 付着量大。

4) 洗浄性

ポリオキシエチレン(付加モル数約3モル)ラウリルエーテル硫酸ナトリウム(商品名エマル20C:花王)の有効成分2%水溶液を用意した。

次に、この水溶液を40℃に保ち、2)耐水性評価と同様に作成したガラス板を約10分間浸漬後、

<表1>

配合例	実施例 1			比較例 1		
	例1	例2	例3	例1	例2	例3
マスターバッチ	10	10	5	10	10	10
ポリマー溶液A	5	5	10	5	5	5
配エタノール	25	25	25	22.4	25	25
イオン交換水	47.6	47.4	44.2	10	47.9	47.2
香料	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
アミン類						
アンモニア水(28%)	0.5	—	0.7	0.5	—	—
トリメチルアミン水溶液(30%)	—	1.6	—	—	—	—
2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール	—	—	—	—	—	0.7
フロンガス(F11/F113=50/50)	12	12	18	12	12	12
泡性状	○	○	○	×	×	△
耐水性	○	○	○	—	—	×
耐摩耗性	○	○	○	—	—	○
洗浄性	○	○	○	—	—	○

実施例2

ポリマー溶液B	1 1.0 部
カーボンブラック	0.1 部
赤色404号	0.7 部
黄色205号	0.4 部
エタノール	3 5.5 部
イオン交換水	5 1.0 部
香料	0.1 部
アンモニア水(28%)	1.2 部

上記の試料を混合機で1時間処理し、混合分散液を得た。エアゾール缶に、混合分散液を85部、およびフロンガス($\text{F}_{12}/\text{F}_{114} = 40\text{部}/60\text{部}$)15部を充填する。

得られたエアゾールを、実施例1の評価方法に準じて評価を行なったところ、全ての評価項目に於て「○」の評価が得られた。

実施例3

ポリマー溶液Cを用いる以外は、実施例1と同様に操作してマスターパッチを得た。

このマスターパッチを使用して、〈表1〉中の

配合例1と同様に配合して得られたエアゾールを、実施例1の評価方法に準じて評価を行なったところ、全ての評価項目に於て「○」の評価が得られた。

比較例2

ポリマー溶液Dを用いる以外は、実施例1と同様に操作してマスターパッチを得た。

このマスターパッチを使用して、〈表1〉中の配合例1と同様に配合して得られたエアゾールを、実施例1の評価方法に準じて評価を行なったところ、フロンガス充填前の混合液が不均一であり、良好な泡を形成せず、洗浄性も不十分であつた。

特許出願人 三菱油化株式会社

特許出願人 株式会社ダイケムコ

代理人 弁理士 長谷正久

代理人 弁理士 山本隆也